



TITLE:

Über die Oxydation von einigen Alkoholen mittels N-Chlorbernsteinsäureimids, besonders über die Entstehung von N-Phenylbernsteinsäureimid in Benzol als Lösungsmittel

AUTHOR(S):

Saigusa, Takeo; Moriga, Hiroyuki; Oda, Ryohei

CITATION:

Saigusa, Takeo ...[et al]. Über die Oxydation von einigen Alkoholen mittels N-Chlorbernsteinsäureimids, besonders über die Entstehung von N-Phenylbernsteinsäureimid in Benzol als Lösungsmittel. Bulletin of the Institute for Chemical Research, Ky ...

ISSUE DATE:

1955-03-31

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/75502>

RIGHT:

Über die Oxydation von einigen Alkoholen mittels N-Chlorbernsteinsäureimids, besonders über die Entstehung von N-Phenylbernsteinsäureimid in Benzol als Lösungsmittel

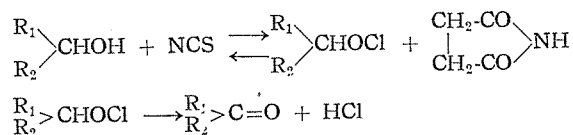
Takeo SAIGUSA, Hiroyuki MORIGA und Ryohei ODA*

(Oda Laboratorium)

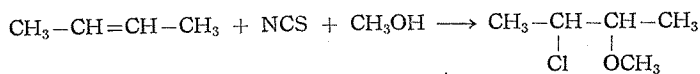
Eingegangen am 20. Januar 1955

C. A. Grob hat neuerdings eine interessante Untersuchung über die Oxydation verschiedenen Alkoholen mittels N-Chlorbernsteinsäureimids (MCS) in die entsprechenden Aldehyde oder Ketone und Ester publiziert. Die Verfasser haben auch dieselben Untersuchungen mit verschiedenen aliphatischen Alkoholen in Benzol als Lösungsmittel durchgeführt und gefunden, dass als ein Reaktionsprodukt das N-Phenylbernsteinsäureimid (NPS) ausser den Aldehyden oder Ketonen und Estern entsteht. In Bezug auf die Entstehung von NPS haben Grob und andere Autoren gar nicht bis jetzt geschildert. Für die Entstehung von diesem NPS muss das Lösungsmittel Benzol in Reaktion teilnehmen. Deshalb haben die Verfasser in diesem Punkt eine grosse Interesse gehabt und um den Mechanismus klar zu machen, viele Experimente unter verschiedenen Bedingungen unternommen.

Für die Entstehung von Aldehyden oder Ketonen aus Alkoholen gibt Grob die folgenden Reaktions-Reihen:



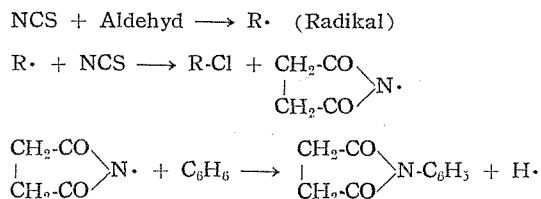
Die Verfasser haben zuerst diesen Mechanismus als richtig bestätigt, d. h. die intermediäre Entstehung von Alkylhypochlorit durch Nachweisen der Bildung von 2-Chlor-3-methoxybutan aus Buten-2 und ein Gemisch von NCS und Methanol bestätigt.



Für die Entstehung von NPS haben die Verfasser vermutet, dass der zuerst entstandenen Aldehyd gültig sei. Die Verfasser haben experimentell gefunden, dass das NPS aus NCS und Benzol in Gegenwart von Aldehyd entsteht und vermutet, dass diese Entstehung durch eine Art von radikalischer Reaktion verursacht ist, weil die Ausbeute des NPS durch die Zugabe von Benzoylperoxyd bzw. durch die Belichtung gesteigert

* 三枝 武夫, 森賀 弘之, 小田 良平

wird, im Gegenteil durch Zugabe von Hydrochinon grundsätzlich gehemmt wird. Daraus haben die Verfasser folgende Reaktions-Schemata für die Entstehung von NPS vorgeschlagen:



Die Verfasser haben auch gefunden, dass das N-(m-Nitrophenyl)-bernsteinsäureimid entsteht, wenn das Nitrobenzol statt des Benzols als Lösungsmittel angewandt wird. Obwohl diese Erscheinung ausserlich mit der üblichen Kenntnis der radikalischen Reaktion nicht übereinstimmt, doch scheint diese als normal aus den Ansichten von Dannley und Kooyman, die neuerdings publiziert wurden.

Ziemlich viele Untersuchungen sind schon über die Oxydation von verschiedenen Alkoholen mittels N-Chlorbernsteinsäureimids (unten als NCS bezeichnet) publiziert. Grob¹⁾ hat z. B. den Benzylalkohol, Benzhydrol, Cyclohexanol und Isoamylalkohol mit NCS in Gegenwart von Pyridin behandelt und die entsprechenden Aldehyde oder Ketone in guten Ausbeuten erhalten. Die Verfasser haben gemäss den Arbeitsbedingungen von Grob den Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, Isopropyl-, Isoamylalkohol und Äthylenglykol zur Einwirkung von NCS in Benzol unterworfen und ausser den entsprechenden Aldehyden oder Ketonen und Estern auch das N-Phenylbernsteinsäureimid (unten als NPS bezeichnet) in jedem Fall erhalten. Über die Entstehung von diesem NPS hat es gar keine Erklärung bis jetzt gegeben. Für die Entstehung des NPS müsste das Lösungsmittel Benzol in Reaktion teilnehmen. Deshalb haben die Verfasser diese Reaktion unter verschiedenen Bedingungen wieder untersucht, um den Mechanismus der Entstehung von NPS klar zu machen.

Zuerst möchten die Verfasser die Arbeitsbedingungen und die Versuchsergebnisse geben und dann, auf diesen Resultaten stehend, den Reaktionsmechanismus erklären.

VERSUCHSTEIL

Das NCS wurde nach der Methode von Grob dargestellt und nach der Umkristallisation (Schmp. 150°) zur Untersuchung angewandt. Alle zur Untersuchung angewandten Alkohole oder Aldehyde wurden nach gewöhnlichen Methoden gereinigt und getrocknet.

(1) Einwirkung von NCS auf Alkohole in Benzol als Lösungsmittel

5g NCS (0.037 M), 3g Pyridin (0.037 M) und verschiedene Menge von Äthylalkohol wurden in 20 ml Benzol gelöst und auf einem Wasserbade bei 90-95° unter Rückfluss während 2 Stunden erhitzt. Die Reaktionslösung spaltete sich in zwei

Oxidation von einigen Alkoholen mittels NCS

Schichten, deren obere wurde zur Wasserdampfdestillation unterworfen und der Rückstand wurde eingeeengt. Daraus schied Krystall ab, welcher abfiltriert, umkristallisiert aus heissem Wasser und getrocknet wurde. Es schmolz bei 153-154° und wurde als NPS, durch Analyse und Mischprobe mit einem Muster, das anderweitig aus Anilin und Bernsteinsäure dargestellt wurde, identifiziert. Anderweitig wurden der Äthyl Acetat und der Acetaldehyd (als 2,4-Dinitrophenylhydrazon) aus dem Destillat der Wasserdampfdestillation, sowie aus der unteren Schicht der Reaktionslösung quantitativ gemessen. Die Resultate, die unter Anwendung von verschiedenen Mengen von Äthylalkohol erhalten wurden, sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1.

| Äthylalkohol (M) NCS. (M) | Ausbeute (%) ^{a)} | | |
|------------------------------|----------------------------|-------------|--------------|
| | NPS | Acetaldehyd | Äthyl Acetat |
| 0.5 | 3.9 | 5.5 | — |
| 1. | 6.2 | 13.7 | — |
| 1.5 | 10.1 | 14.4 | 46.3 |
| 2.0 | 10.7 | 15.0 | 34.9 |
| 3.0 | 6.9 | 13.0 | — |

^{a)} Berechnet auf NCS

Nächst wurden die gleichen Versuchungen mit verschiedenen Alkoholen durchgeführt. Die Resultate sind in Tabelle 2 zusammenfassend wiedergegeben.

Tabelle 2.

| Alkohole | Versuchsbedingungen | | | Ausbeute (%) (ber. auf NCS) | | | |
|-------------------|---------------------|--------|----------------------|-----------------------------|---------|-------|-------------------------|
| | Alkohol NCS | Temp. | Erhitzungs- dauer | NPS | Aldehyd | Ester | Bernstein- säureimid |
| Methylalkohol | 2 | 90~95° | 2.0 Stdn. | 12.3 | 0 | 45.0 | 76.5 |
| " ^(b) | 2 | " | " | 16.0 | 0 | 0 | — |
| " ^(b) | 2 | " | " | 17.4 | 0 | 0 | — |
| Äthylalkohol | 2 | " | " | 10.7 | 15.0 | 25.0 | 75.8 |
| n-Propylalkohol | 2 | " | " | 6.1 | 6.0 | 39.1 | 67.7 |
| n-Butylalkohol | 2 | " | " | 2.6 | 0.8 | 40.8 | 89.0 |
| iso-Amylalkohol | 2 | " | 2.5 | 2.6 | 0.8 | 40.4 | 54.0 |
| Äthylenglykol | 1 | " | 2.0 | 4.2 | 8.8 | 0 | 80.9 |
| iso-Propylalkohol | 2 | " | " | 0 | 93.5 | 0 | 94.5 |
| Benzylalkohol | 1 | " | 5/6 | 0 | 85.0 | 0 | — |
| " | 1 | 60~80° | 1/4 | 0 | 87.0 | 0 | — |

^(b) Durchgeführt unter Sonnenbestrahlung in Pyrex-Kolben.

Beim Fall von Äthylenglykol war der erhaltene Aldehyd der Glykolaldehyd, das als 2,4-Dinitrophenylhydrazon durch Mischprobe mit einem Muster, das anderweitig synthetisiert wurde, identifiziert wurde. Alle obige Versuche wurden in

Gegenwart von Pyridin durchgeführt. Bei Abwesenheit des Pyridins findet die Reaktion gar nicht statt. Die Verfasser haben z. B. ein Gemisch 5g NCS, von, 3.2g Methanol und 20 ml Benzol 4 Stunden lang unter Rückfluss gekocht, doch wurde nur das Ausgangsmaterial unverändert zurückgewonnen. Die Verfasser haben auch in dem obigen Fall 0.0242g Benzoylperoxyd zugegeben, aber wurden weder Aldehyd noch Ester, sondern nur Bernsteinsäureimid erhalten. Die Verfasser haben auch statt des Pyridins das Pyridinhydrochlorid angewandt, fand aber auch keine Reaktion statt.

(2) Reaktion von Buten-2 auf die Lösung von NCS in Methanol

40g NCS wurden in 150 ml Methanol gelöst und in diese Lösung, behaltend die Temperatur bei 50-55°, wurde Buten-2 innerhalb 8 Stunden eingeleitet. Das Buten-2 wurde nach der Methode von David ⁶⁾ aus 120 ml sek-Butanol hergestellt. Nach der Einleitung wurde der überschüssige Methanol abgedestilliert. Der Rückstand wurde mit NaHSO₃-Lösung behandelt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und zur Destillation unterworfen und eine Fraktion, die bei 116-117° übergeht, abgefangen. Die Ausbeute dieser Fraktion betrug 5.5g. Dieses Produkt stimmt in allen Eigenschaften mit dem 2-Chlor-3-methoxybutan, das Likrosherstov⁷⁾ aus Methylhypochlorit und Buten-2 erhalten hatte, gut überein.

(3) Reaktion von NCS und Benzol in Gegenwart von Aldehyden

In eine Lösung von 5g NCS in 20 ml Benzol wurde Acetaldehyd (bzw. Propionaldehyd oder Aceton) zugefügt und auf einem Wasserbad unter Rückfluss erwärmt. Nach die Lösung den Punkt erreicht ist, an dem sie nicht mehr das Jod aus Kaliumjodid frei macht (dieser Punkt wurde gewöhnlich nach 2.5-3 Stdn. erreicht), wurde die Erhitzung noch 30 Minuten fortgesetzt und dann zur Wasserdampfdestillation unterworfen. Die Resultate, zusammen mit anderen Versuchsbedingungen, sind in Tabelle 3 zusammenfassend wiedergegeben.

Tabelle 3.

| Aldehyd oder Keton | Komponenten | | | | | | Ausbeute des NPS (%) (ber. auf NCS) |
|-----------------------|----------------|------------|--------------------------------|-----------|--------------------------|----------------|--|
| | Aldehyd (g) | NCS (g) | Mol. Verhältnis Aldehyd/NCS | BPO mg | Hydro- chinon (mg) | Pyridin (g) | |
| Acetaldehyd | 3.4 | 5.0 | 2 | 0 | 0 | 3.0 | 1.2 |
| „ | 6.8 | „ | 4 | 0 | 0 | 3.0 | 3.8 |
| „ | 3.4 | „ | 2 | 0 | 0 | 0 | 1.2 |
| „ | 3.4 | „ | 2 | 20 | 0 | 0 | 2.6 |
| „ | 6.8 | „ | 4 | 0 | 0 | 0 | 4.1 |
| „ | 6.8 | „ | 4 | 20 | 0 | 0 | 6.2 |
| Propionaldehyd | 4.4 | „ | 2 | 0 | 0 | 0 | 3.5 |
| „ | 4.4 | „ | 2 | 20 | 0 | 0 | 6.3 |
| „ | 4.4 | „ | 2 | 0 | 100 | 0 | 0 |
| Aceton | 4.5 | „ | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 |

(4) Reaktion von N-Brombernsteinsäureimid mit Alkohol

6.6 g N-Brombernsteinsäureimid, 2.37 g Methanol, 3.0 g Pyridin und 20 ml Benzol wurden gemischt und 3 Stunden lang unter Rückfluss gekocht und wie oben nachbehandelt, aber wurde nur Spur von NPS erhalten.

(5) Reaktion von NCS und Benzoylperoxyd in Benzol

15.6 g NCS wurden in 70 ml Benzol gelöst, auf 85-87° unter Rückfluss erwärmt und auf diese Lösung wurde eine Lösung von Benzoylperoxyd (14.4 g) in Benzol (80 ml) innerhalb 6 Stunden tropfenweise zugefügt und weiter 17 Stunden lang erhitzt. Dann wurde das Benzol abgetrieben. der Rückstand wurde mit Wasser, NaHCO₃- und dann NaHSO₃-Lösung, zuletzt wieder Wasser gewaschen und zur Wasserdampfdestillation unterworfen. Aus der ersten Wasch-Lösung mit Wasser wurden 2.2 g Bernsteinsäureimid erhalten. Aus der Wasch-Lösung mit NaHCO₃-Lösung wurde 0.97 g Benzoesäure, nach der Ansäuerung mit HCl, erhalten. Die ölige Schicht des Destillates der Wasserdampfdestillation wurde mit CaCl₂ getrocknet und wieder destilliert. Eine Fraktion, die bei 110-136° übergeht, wurde mit Chlorsulfonsäure und nächst mit Ammoniak behandelt. Der erzielte Krystall wurde viermal aus heissem Wasser umkrystallisiert und dieses so gereinigte Produkt zeigte den Schmp. von 143-144°. Dies wurde als p-Chlorbenzolsulfonsäureamid, durch Mischprobe mit anderem Muster, identifiziert. Deshalb ist die originale Fraktion zweifellos das Chlorbenzol. Bei der Destillation der öligen Schicht der Wasserdampfdestillation wurde noch die zweite Fraktion, die bei 220-250° übergeht, abgefangen und diese als Diphenyl identifiziert. Aus dem Rückatand der Wasserdampfdestillation wurde ca. 70 mg NPS durch Extrahieren mit heissem Wasser erhalten. Der letzte Rückstand war teerig, doch wurde daraus durch Kochen mit konz. HCl ca. 0.98 g Bernsteinsäure wiedergewonnen.

(6) Reaktion in Nitrobenzol als Lösungsmittel

23 g Nitrobenzol, 10 g NCS, 6 g Pyridin und 44 g Methanol wurden gemischt, bei 90-97° unter Rückfluss erhitzt und zur Destillation unterworfen. Der unter 100° übergehende Teil wurde wieder fraktioniert und gab eine Fraktion, 30-35° (ca. 1.3 g). Diese wurde als Methyl Format identifiziert. Der über 100° siedende Teil wurde zur Wasserdampfdestillation unterworfen und das unveränderte Nitrobenzol wurde abgetrieben (ca. 6 g). Der feste Rückstand der Wasserdampfdestillation wurde aus Wasser-Alkohol Gemisch umkrystallisiert und 0.8 g hellgelbes Krystall wurde erhalten. Schmp. 129-154°. Dessen Analysendaten sind wie folgt:
C 54.20 %, 54.17 % ; H 3.85 %, 3.87 % ; N 13.13 %, 13.03 %. Berechnet als Nitrophenylbernsteinsäureimid : C 54.54 %, H 3.636 %, N 12.73 %.

Die gefundenen Werten stimmen mit den berechneten ziemlich gut überein. Die Verfasser haben anderweitig o-, m- und p-Nitrophenylbernsteinsäureimid dargestellt

und die Infrarotspektren des obigen Produktes und sowie der drei reinen Muster gemessen. Die Ergebnisse sind in Fig. 1 wiedergegeben.

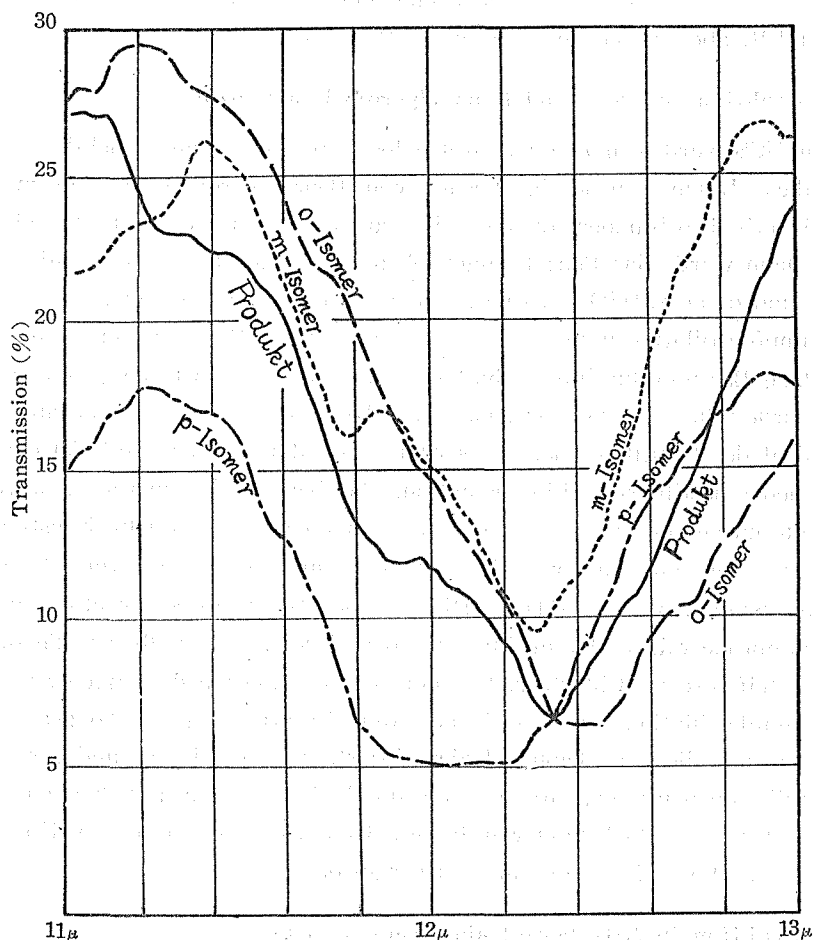
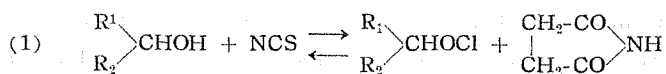


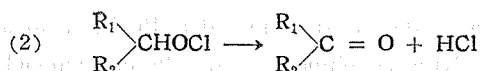
Fig. 1. Infrarotspektren. (Beckman IR-2P).

Aus dieser Figur ist ersichtlich, dass das obige Produkt ein Gemisch von o-, m- und p-Nitrophenylbernsteinsäureimiden ist und zwar, dass darunter der m-Isomer überwiegt. Die Verfasser haben auch bestätigt, dass das reine m-Nitrophenylbernsteinsäureimid durch wiederholte Umkrystallisierung des obigen Produktes aus Alkohol erzielt wird.

DISKUSSION DER VERSUCHSERGEBNISSE UND DER ERKLÄRUNG DER ENTSTEHUNG VON NPS

Grob hat vermutet, dass diese Dehydrierungsreaktion von Alkoholen in Aldehyde oder Ketone mittels NCS nach folgender Weise fortschritt:





Nach diesem Mechanismus soll zuerst das Alkylhypochlorit entstehen. Dies haben die Verfasser wie folgt bestätigt, d.h. Buten-2 wurde in eine Lösung von NCS in Methanol eingeleitet und als Reaktionsprodukt 2-Chlor-3-methoxybutan wurde nachgewiesen. 2-Chlor-3-methoxybutan wurde anderweitig nach Likroshers-trov⁷⁾ durch Einwirkung von Methyl Hypochlorit auf Buten-2 dargestellt. Deshalb ist es klar, dass die Reaktion (1) wirklich stattfinden kann. Die Verfasser haben weiter bestätigt, dass die Dehydrierungsreaktion ohne Pyridin gar nicht stattfinden kann; deshalb ist es wahrscheinlich, dass für die Reaktion (2) das Pyridin unbedingt notwendig ist, d.h. dass das Pyridin die Dechlorhydrierung von Alkylhypochlorit beschleunigt. Die Entstehung von Aldehyden oder Ketonen durch Dehydrierung von Alkoholen mittels NCS kann zwar gemäss der obigen Weise erklärt werden, doch man kann noch gar nicht die Entstehung von NPS verstehen.

Um die Bedingungen, unter welchen das NPS entsteht, zu bestimmen, haben die Verfasser die Reaktion unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt. Die Resultate sind in Tabelle 4 zusammenfassend wiedergegeben.

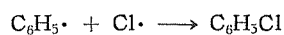
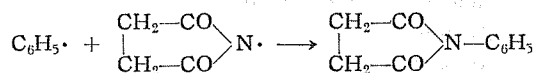
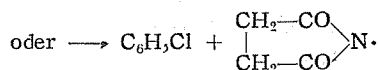
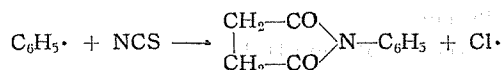
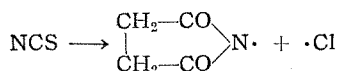
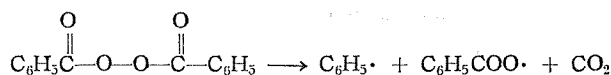
Tabelle 4.

| Versuchsnummer | Reaktionskomponenten | Entstehung von NPS |
|----------------|---|--------------------|
| 1 | NCS + Benzol | × |
| 2 | NCS + Benzol + Benzoylperoxyd | × |
| 3 | NCS + Benzol + Alkohol | × |
| 4 | NCS + Benzol + Alkohol + Benzoylperoxyd | × |
| 5 | NCS + Benzol + Pyridin | × |
| 6 | NCS + Benzol + Pyridin + Pyridin-HCl | × |
| 7 | NCS + Benzol + Alkohol + Pyridin | ○ |
| 8 | NCS + Benzol + Aldehyd + Pyridin | ○ |
| 9 | NCS + Benzol + Aldehyd | ○ |
| 10 | NCS + Benzol + Aldehyd + Hydrochinon | × |
| 11 | NCS + Benzol + Aceton | × |
| 12 | NBS + Benzol + Alkohol + Pyridin | Spur |

Aus dieser Tabelle ersichtlich, dass für die Entstehung von NPS die Gegenwart von (Alkohol + Pyridin) oder von Aldehyden ausser NCS und Benzol unbedingt notwendig ist. Ohne Pyridin entsteht das NPS gar nicht und aus der Tatsache dass die Alkohole in Gegenwart von Pyridin mittels NCS in Aldehyde dehydriert werden, ist es denkbar, dass für die Entstehung von NPS das entstandene Aldehyd, nicht der Ausgangsalkohol beteiligt ist. Wie das Experiment 10 in der Tabelle 4 zeigt, hemmt die Gegenwart von Hydrochinon die Reaktion grundsätzlich. Weiter wie schon in der Tabelle 3 gezeigt wurde, lässt die Zugabe von Benzoylperoxyd die Ausbeute von NPS zunehmen, obwohl die Zunahme nicht so viel ist. Ferner, wie

schon in der Tabelle 2 gezeigt wurde, lässt die Bestrahlung der Reaktionslösung unter Sonnenlicht auch die Ausbeute des NPS zunehmen. Aus diesen Tatsachen kann man schliessen, dass die Entstehung von NPS von einer radikalischen Reaktion, die zwischen NCS und Aldehyd stattfindet, abhängig ist. Beim Fall von Isopropylalkohol entsteht kein NPS. Die Ursache dieser Erscheinung liegt wohl darin, dass der aus dem Isopropylalkohol entstandene Aceton schwerer teilnehmbar in radikalischer Reaktion als Aldehyd ist, d.h. der Wasserstoffatom von Aceton schwerer als der von Aldehyden radikalisch entzogen wird.⁸⁾⁻¹⁰⁾

Obwohl ist es schon bekannt, dass keine Reaktion stattfinden kann, wenn das NCS allein, oder in Gegenwart von Benzoylperoxyd in Benzol erhitzt wird, haben die Verfasser gefunden, dass die Reaktion wirklich stattfinden kann, wenn das NCS in Benzol in Gegenwart von äquivalenter Menge von Benzoylperoxyd erhitzt wird und als Reaktionsprodukte wurden NPS, Chlorbenzol, Bernsteinsäureimid, Diphenyl und Benzoesäure nachgewiesen. Gleichzeitig wurde ein teeriges Produkt erhalten, dessen Konstitution unklar ist. Aber, daraus durch Kochen mit konz. HCl wurde Bernsteinsteinsäure erhalten. Daraus scheint es sicher, dass dieses teeriges Produkt ein Produkt, das durch weitere radikalische Reaktion auf den Benzolkern des NPS entstanden war, ist. Aus den obigen experimentellen Tatsachen kann man vorläufig die folgende Reihe von Reaktion schreiben:



Nächst haben die Verfasser das Nitrobenzol statt des Benzols als Lösungsmittel angewandt. Es ist schon wohl bekannt, dass das Nitrobenzol leichter als Benzol in radikalischen Reaktionen teilnehmen kann und zwar dass, die radikalische Substitution in der o- und besonders in der p-Stellung des Nitrobenzols stattfindet.¹¹⁾⁻¹³⁾ Die Verfasser deshalb vorher erwartete, das bei diesem Fall das p-Nitrophenylbernsteinsäureimid hauptsächlich erhalten würde. Aber war das Resultat ganz gegen Erwartung. Das Produkt, das dem NPS entspricht, war hauptsächlich das m-Nitrophenylbernsteinsäureimid. Dies wurde aus den Infrarotspektren klar gemacht

Oxidation von einigen Alkoholen mittels NCS

(vergl. Fig. 1). Die Verfasser haben auch dieses Rohprodukt wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert und zuletzt das reine m-Nitrophenylbernsteinsäureimid erhalten. Dieses Produkt stimmte ganz gut mit einem Muster, das anderweitig hergestellt wurde, überein. Deshalb ist es ganz klar und sicher, dass bei der Reaktion von NCS auf Alkohole in Nitrobenzol in Gegenwart von Pyridin ausser den Aldehyden oder Ketonen auch das m-Nitrophenylbernsteinsäureimid entsteht. Es scheint ausserordentlich denkbar zu sein, dass diese Erscheinung die radikalische Erklärung, wie oben geschildert wurde, aus Grund vernichten würde.

Aber neuerdings hat Dannley¹⁴⁾ einen Beispiel der radikalischer Substitution am Benzolkerne, die 100 %ig in die m-Stellung eintritt, gefunden. Dies ist der Fall von Einwirkung von p-Nitrophenylradikal auf Benzotrichlorid. Dannley erklärt, dass diese Erscheinung auf polarem Faktor verursächlich ist. Auch Kooyman¹⁵⁾ zeigte vielen experimentellen Beispiele von radikalischer Substitution, bei denen der polare Faktor eine grosse Rolle spielt. Kooyman schilderte besonders die Erscheinung, dass der Succinoimdyld-Radikal gegen eine Stelle, wo die Elektronendichte klein ist, angreift. Aus diesen Tatsachen kann man ohne weiteres verstehen, dass die Entstehung von m-Nitrophenylbernsteinsäureimid aus Nitrobenzol und NCS auch eine radikalische Natur ist.

LITERATUR

- (1) C. A. Grob, *Helv. chim. Acta.*, **36**, 1763 (1953).
- (2) C. A. Grob, *Experientia*, **5**, 199 (1949); *C. A.*, **44**, 1890 (1950).
- (3) M. F. Hebbelynck, *C. A.*, **46**, 10127 (1952).
- (4) M. F. Hebbelynck, *C. A.*, **44**, 1429 (1950).
- (5) M. F. Hebbelynck, *C. A.*, **46**, 7051 (1952).
- (6) H. S. David, *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 2779 (1928).
- (7) M. V. Likrosherstov, *C. A.*, **29**, 3306 (1935).
- (8) W. A. Waters, "The Chemistry of Free Radicals," p. 238 (2nd Edition).
- (9) M. S. Kharasch, *J. Org. Chem.*, **14**, 248 (1949).
- (10) W. A. Waters, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 3108.
- (11) O. Shimamura, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **23**, 205 (1950); **25**, 76 (1952).
- (12) J. Weiss, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 2074, 3245; **1950**, 3265; **1951**, 3275.
- (13) D. H. Hey, *ibid.*, **1951**, 2892.
- (14) R. L. Dannley, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 4543 (1954).
- (15) E. C. Kooyman, *Koninkl. Nedel. Akademie van Wetenschappen, Proceeding Series, B.* **56**, No. 1.